

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-003047

(43)Date of publication of application : 08.01.2003

(51)Int.Cl.

C08L 65/00
C08J 5/18
C08K 3/04
C08K 5/00
C08L 71/12
H01L 21/312

(21)Application number : 2001-192322

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 26.06.2001

(72)Inventor : NISHIKAWA MICHINORI
SHINOHARA NOBUYASU
OKADA TAKASHI
YAMADA KINJI

(54) FILM-FORMING COMPOSITION, METHOD FOR FORMING FILM AND ORGANIC FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a film-forming composition which provides a coating film exhibiting a relative dielectric constant of 2.5 or below and excellent in elasticity, low moisture absorption and crack resistance of the coating film as an interlayer insulating film material in semiconductor devices.

SOLUTION: The film-forming composition comprises (A) an aromatic polyarylene and/or an aromatic polyarylene ether, (B) an organic solvent, and (C) a fullerene and/or a carbon nanotube.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-3047

(P2003-3047A)

(43) 公開日 平成15年1月8日 (2003.1.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 8 L 65/00		C 0 8 L 65/00	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/18	C E Z	C 0 8 J 5/18	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/04		C 0 8 K 3/04	5 F 0 5 8
5/00		5/00	
C 0 8 L 71/12		C 0 8 L 71/12	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 24 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2001-192322(P2001-192322)	(71) 出願人	000004178 ジェイエスアール株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22) 出願日	平成13年6月26日 (2001.6.26)	(72) 発明者	西川 通則 東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエスアール株式会社内
		(72) 発明者	篠原 宜康 東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエスアール株式会社内
		(72) 発明者	岡田 敬 東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエスアール株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 膜形成用組成物、膜の形成方法および有機膜

(57) 【要約】

【課題】 半導体素子などにおける層間絶縁膜材料として、2.5以下の比誘電率を示し、かつ塗膜弾性率、低吸湿性及び耐クラック性に優れる塗膜が得られる膜形成用組成物を得る。

【解決手段】 (A) 芳香族ポリアリーレンおよび芳香族ポリアリーレンエーテルもしくはいずれか一方、

(B) 有機溶剤ならびに (C) フラーレンおよびカーボンナノチューブもしくはいずれか一方を含有することを特徴とする膜形成用組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 芳香族ポリアリーレンおよび芳香族ポリアリーレンエーテルもしくはいずれか一方、

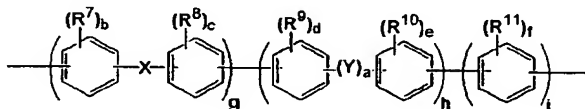
(B) 有機溶剤ならびに (C) フラーレンおよびカーボンナノチューブもしくはいずれか一方を含有することを特徴とする膜形成用組成物。

【請求項2】 (A) 成分に対する (C) 成分の使用割合*

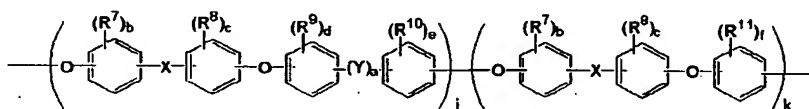
* 割合が、(A) 成分100重量部に対して (C) 成分5～50重量部であることを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物。

【請求項3】 (A) 成分が下記一般式(1)～(3)の群から選ばれる少なくとも1種の重合体であることを特徴とする請求項1～2記載の膜形成用組成物。

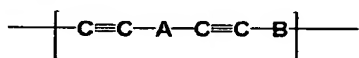
【化1】 一般式(1)



【化2】 一般式(2)

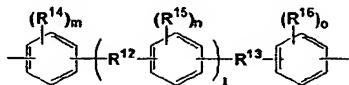


【化3】 一般式(3)

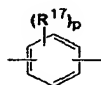


〔R7～R11はそれぞれ独立して炭素数1～20の炭化水素基、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～20のアルコキシ基、アリール基、またはハロゲン原子、Xは-CQ-Q'- (ここでQ、Q' は同一であっても異なってもよく、ハロゲン化アルキル基、アルキル基、水素原子、ハロゲン原子またはアリール基を示す) に示す基、およびフルオレニレン基からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、Yは-O-、-CO-、-COO-、-CONH-、-S-、-SO2-およびフェニレン基の群から選ばれた少なくとも1種であり、aは0または1を示し、b～fは0～4の整数を示し、gは5～100モル%、hは0～95モル%、iは0～95モル% (ただし、g+h+i=100モル%)、jは0～100モル%、kは0～100モル% (ただし、j+k=100モル%)。AおよびBはそれぞれ独立に下記一般式(4)～(6)で表される2価の芳香族基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基である。〕

【化4】 一般式(4)

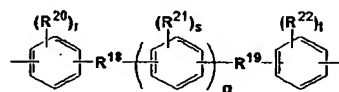


【化5】 一般式(5)



【化6】 一般式(6)

20



(式中、R12、R13、R18及びR19は、独立に単結合、-O-、-CO-、-CH2-、-COO-、-CONH-、-S-、-SO2-、フェニレン基、イソプロピリデン基、ヘキサフルオロイソプロピリデン基、ジフェニルメチリデン基又はフルオレニレン基を表わし、R14～R16、R17及びR20～R22は独立に炭素原子数1～20の炭化水素基、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数1～20のアルコキシ基又はアリール基を表わし、lおよびqは独立に0～3の整数を示し、m～p及びr～tは独立に0～4の整数を示す。)

【請求項4】 (B) 成分がシクロヘキサノン、γ-ブチロラクトン、シクロペンタノン、メシチレン、N-メチル-2-ピロリドン、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミドの群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～3記載の膜形成用組成物。

【請求項5】 請求項1項記載の膜形成用組成物を基板上に塗布し、加熱することを特徴とする膜の形成方法。

【請求項6】 請求項5記載の膜の形成方法によって得られる有機膜。

【発明の詳細な説明】 本発明は、膜形成用組成物に関する、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜材料として、2.5以下の比誘電率を示し、かつ塗膜弾性率、低吸湿性及び耐クラック性に優れた塗膜が得られる膜形成用組成物に関する。

【0001】

【従来の技術】 従来、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、CVD法などの真空プロセスで形成されたシ

50

リカ (SiO₂) 膜が多用されている。そして、近年、より均一な層間絶縁膜を形成することを目的として、SOG (Spin on Glass) 膜と呼ばれるテトラアルコキシランの加水分解生成物を主成分とする塗布型無機絶縁膜やポリアリーレンエーテルなどの塗布型有機絶縁膜も使用されるようになってきている。特に半導体素子などのさらなる高集積化や多層化に伴い、より優れた導体間の電気絶縁性が要求されており、したがって、より低比誘電率、好ましくは2.5以下層間絶縁膜材料が求められるようになっている。

【0002】低比誘電率の材料としては、アンモニアの存在下にアルコキシランを縮合して得られる微粒子とアルコキシランの塩基性部分加水分解物との混合物からなる組成物 (特開平5-263045、同5-315319) や、ポリアルコキシランの塩基性加水分解物をアンモニアの存在下縮合することにより得られた塗布液 (特開平11-340219、同11-340220) が提案されているが、これらの方法で得られる材料は、反応の生成物の性質が安定せず、2.5以下の低比誘電率が得られ難く、塗膜弾性率、低吸湿性及び耐クラック性に劣るなど、工業的生産には不向きであった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点を解決するための膜形成用組成物に関し、さらに詳しく*

*は、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、2.5以下の比誘電率を示し、かつ塗膜弾性率、低吸湿性及び耐クラック性に優れる塗膜が得られる膜形成用組成物を提供することを目的とする。

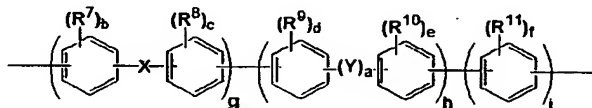
【0004】本発明は、(A) 芳香族ポリアリーレンおよび芳香族ポリアリーレンエーテルもしくはいずれか一方、(B) 有機溶剤ならびに (C) フラーレンおよびカーボンナノチューブもしくはいずれか一方を含有することを特徴とする膜形成用組成物ならびに該膜形成用組成物を基板に塗布し、加熱することを特徴とする膜の形成方法に関する。次に、本発明は、上記膜の形成方法によって得られる有機膜に関する。

【0005】

【発明の実施の形態】 (A) 成分

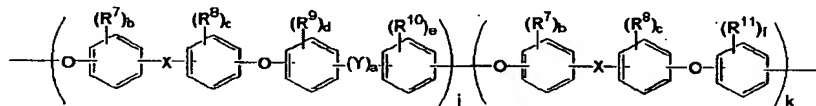
本発明の (A) 成分は、芳香族ポリアリーレンおよび芳香族ポリアリーレンエーテルもしくはいずれか一方であり、下記一般式 (1) で表される繰り返し構造単位を有する重合体 (以下「重合体 (1)」ともいう)、下記一般式 (2) で表される繰り返し構造単位を有する重合体 (以下「重合体 (2)」ともいう)、および下記一般式 (3) で表される繰り返し構造単位を有する重合体 (以下「重合体 (3)」ともいう) が好ましい。

【化7】一般式 (1)

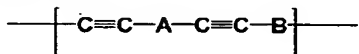


【化8】一般式 (2)

30



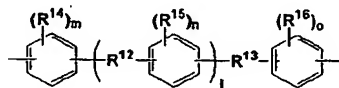
【化9】一般式 (3)



【0006】[R⁷~R¹¹]はそれぞれ独立して炭素数1~20の炭化水素基、シアノ基、ニトロ基、炭素数1~20のアルコキシ基、アリール基、またはハロゲン原子、Xは-CQ-Q'- (ここでQ、Q'は同一であっても異なってもよく、ハロゲン化アルキル基、アルキル基、水素原子、ハロゲン原子またはアリール基を示す) に示す基、およびフルオレニレン基からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、Yは-O-、-CO-、-COO-、-CONH-、-S-、-SO₂-およびフェニレン基の群から選ばれた少なくとも1種であり、aは0または1を示し、b~fは0~4の整数を示し、gは5~100モル%、hは0~95モル%、iは

0~95モル% (ただし、g+h+i=100モル%)、jは0~100モル%、kは0~100モル% (ただし、j+k=100モル%)。AおよびBはそれぞれ独立に下記一般式 (4) ~ (6) で表される2価の芳香族基からなる群から選ばれる少なくとも1種の2価の芳香族基である。]

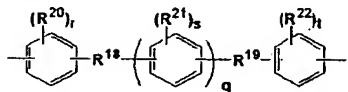
【化10】一般式 (4)



【化11】一般式 (5)



【化12】一般式(6)

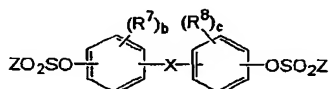


(式中、R12、R13、R18及びR19は、独立に 10
単結合、-O-、-CO-、-CH2-、-COO-、
-CONH-、-S-、-SO2-、フェニレン基、イ
ソプロピリデン基、ヘキサフルオロイソプロピリデ
ン基、ジフェニルメチリデン基又はフルオレニレン基を表
わし、R14~R16、R17及びR20~R22は独
立に炭素原子数1~20の炭化水素基、シアノ基、ニト
ロ基、炭素原子数1~20のアルコキシル基又はアリ
ール基を表わし、lおよびqは独立に0~3の整数を示
し、m~p及びr~tは独立に0~4の整数を示す。)

【0007】重合体(1)；式(1)で表される重合体 20
は、例えば、下記一般式(7)に示す化合物を含むモノ
マーを遷移金属化合物を含む触媒系の存在下に重合する
ことによって製造することができる。

【0008】

【化13】一般式(7)



(式中、R7、R8はそれぞれ独立して炭素数1~ 30
20の炭化水素基、シアノ基、ニトロ基、炭素数1~2
0のアルコキシル基、アリール基またはハロゲン原子、
Xは-CQQ'- (ここで、Q、Q'は同一であっても
異なってもよく、ハロゲン化アルキル基、アルキル
基、水素原子、ハロゲン原子またはアリール基を示す)
に示す基、およびフルオレニレン基からなる群から選ば
れる少なくとも1種であり、b、cは0~4の整数を示
し、Zはアルキル基、ハロゲン化アルキル基またはアリ
ール基を示す。)

【0009】上記一般式(7)中のXを構成するQ、 40
Q'のうち、アルキル基としては、メチル基、エチル
基、i-プロピル基、n-プロピル基、ブチル基、ペン
チル基、ヘキシル基など；ハロゲン化アルキル基として
は、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基な
ど；アリールアルキル基としては、ベンジル基、ジフェ
ニルメチル基など；アリール基としては、フェニル基、
ビフェニル基、トリル基、ペンタフルオロフェニル基な
どを挙げることができる。

【0010】また、上記式(7)中の、-OSO2Z 50
を構成するZとしては、アルキル基として、メチル基、

エチル基など；ハロゲン化アルキル基としては、トリフ
ルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基など；アリ
ール基としては、フェニル基、ビフェニル基、p-トリル
基、p-ペンタフルオロフェニル基などを挙げることが
できる。上記一般式(7)中のXとしては、下記一般式
(8)~(13)に示す2価の基が好ましい。これらの
うちでは、一般式(13)に示すフルオレニレン基がさ
らに好ましい。

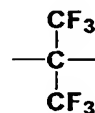
【0011】一般式(8)

【化14】



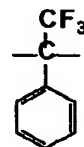
一般式(9)

【化15】



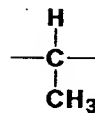
一般式(10)

【化16】



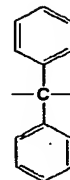
一般式(11)

【化17】



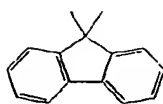
一般式(12)

【化18】



一般式(13)

【化19】



ビス (4-メチルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) フルオレン, 9, 9-ビス (4-メチルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル) フルオレン, 9, 9-ビス (4-メチルスルフォニロキシ-3-フェニルフェニル) フルオレン, ビス (4-メチルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル) ジフェニルメタン, ビス (4-メチルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) ジフェニルメタン, ビス (4-メチルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル) ジフェニルメタン, ビス (4-メチルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル) ジフェニルメタン, ビス (4-メチルスルフォニロキシ-3, 5-ジフルオロフェニル) ジフェニルメタン, 9, 9-ビス (4-メチルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル) フルオレン, 9, 9-ビス (4-メチルスルフォニロキシ-3, 5-ジフルオロフェニル) フルオレン, ビス (4-メチルスルフォニロキシフェニル) メタン, ビス (4-メチルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル) メタン, ビス (4-メチルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) メタン, ビス (4-メチルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル) メタン, ビス (4-メチルスルフォニロキシフェニル) トリフルオロメチルフェニルメタン, ビス (4-メチルスルフォニロキシフェニル) フェニルメタン, 2, 2-ビス (4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン, ビス (4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル) メタン, ビス (4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル) ジフェニルメタン, 2, 2-ビス (4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル) ヘキサフルオロプロパン, 2, 2-ビス (4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル) ヘキサフルオロプロパン, 2, 2-ビス (4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) ヘキサフルオロプロパン, 9, 9-ビス (4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル) フルオレン, 9, 9-ビス (4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル) フルオレン, 9, 9-ビス (4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) フルオレン, 9, 9-ビス (4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル) フルオレン, 9, 9-ビス (4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3-フェニルフェニル) フルオレン, ビス (4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル) ジフェニルメタン, ビス (4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) ジフェニルメタン, ビス (4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル) ジフェニルメタン, ビス (4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル) ジフェニルメタン, ビス (4-トリフルオロメチルスルフォニロ

キシ-3, 5-ジフルオロフェニル) ジフェニルメタン、9, 9-ビス (4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3, 5-ジフルオロフェニル) フルオレン、ビス (4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル) メタン、ビス (4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル) メタン、ビス (4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) メタン、ビス (4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル) メタン、ビス (4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル) トリフルオロメチルフェニルメタン、ビス (4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)、2, 2-ビス (4-フェニルスルフォニロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、ビス (4-フェニルスルフォニロキシフェニル) メタン、ビス (4-フェニルスルフォニロキシフェニル) ジフェニルメタン、2, 2-ビス (4-フェニルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス (4-フェニルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス (4-フェニルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) ヘキサフルオロプロパン、9, 9-ビス (4-フェニルスルフォニロキシフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (4-フェニルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (4-フェニルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (4-フェニルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (4-フェニルスルフォニロキシ-3-フェニルフェニル) フルオレン、ビス (4-フェニルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル) ジフェニルメタン、ビス (4-フェニルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル) ジフェニルメタン、ビス (4-フェニルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル) ジフェニルメタン、ビス (4-フェニルスルフォニロキシ-3, 5-ジフルオロフェニル) ジフェニルメタン、9, 9-ビス (4-フェニルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (4-フェニルスルフォニロキシ-3, 5-ジフルオロフェニル) フルオレン、ビス (4-フェニルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (4-フェニルスルフォニロキシ-3, 5-ジフルオロフェニル) フルオレン、ビス (4-フェニルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル) メタン、ビス (4-フェニルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) メタン、ビス (4-フェニルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル) メタン、ビス (4-フェニルスルフォニロキシフェニル) トリフルオロメチルフェニルメタン、ビス (4-フェニルスルフォニロキシフェニル) フェニルメタン、2, 2-ビス (p-トリルスル

フォニロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、ビス (p-トリルスルフォニロキシフェニル) メタン、ビス (p-トリルスルフォニロキシフェニル) ジフェニルメタン、2, 2-ビス (p-トリルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス (p-トリルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス (p-トリルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) ヘキサフルオロプロパン、9, 9-ビス (p-トリルスルフォニロキシフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (p-トリルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (p-トリルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (p-トリルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (p-トリルスルフォニロキシ-3-フェニルフェニル) フルオレン、ビス (p-トリルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル) ジフェニルメタン、ビス (p-トリルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) ジフェニルメタン、ビス (p-トリルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル) ジフェニルメタン、ビス (p-トリルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル) ジフェニルメタン、ビス (p-トリルスルフォニロキシ-3, 5-ジフルオロフェニル) ジフェニルメタン、9, 9-ビス (p-トリルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (p-トリルスルフォニロキシ-3, 5-ジフルオロフェニル) フルオレン、ビス (p-トリルスルフォニロキシフェニル) メタン、ビス (p-トリルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル) メタン、ビス (p-トリルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) メタン、ビス (p-トリルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル) メタン、ビス (p-トリルスルフォニロキシフェニル) トリフルオロメチルフェニルメタン、ビス (p-トリルスルフォニロキシフェニル) フェニルメタンなどを挙げることができる。本発明においては、上記一般式 (7) に示す化合物を2種以上共重合することもある。

【0013】上記一般式 (7) に示す化合物は、例えば、下記の製法によって合成することができる。すなわち、ビスフェノール化合物 [例えば、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン] およびビスフェノール化合物の2当量以上の塩基を溶媒に溶かす。このとき、ピリジンなどを溶媒として用いて、溶媒と塩基との両方の役割を兼用させてもよい。また、必要に応じて、4-ジメチルアミノピリジンなどの触媒を加えてもよい。

【0014】次いで、スルホン酸クロライド (無水物) (例えば、メタンスルホン酸クロライド) を15℃以下に保持しながら、5~60分かけて乾燥窒素気流下に滴下する。その後、その温度で0~60分攪拌した

のち、室温に戻し、0～24時間攪拌し、懸濁液を作成する。得られた懸濁液を3～20倍量の氷水に再沈殿させ、その沈殿を回収し、再結晶などの操作を繰り返して、結晶としてビススルフォネート化合物を得ることができる。

【0015】あるいは、まず、ビスフェノール化合物（例えば、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン）を水酸化ナトリウム水溶液などの2当量のアルカリ水溶液に溶かす。その一方、スルフォ

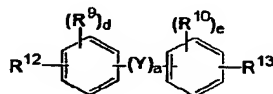
ン酸クロライド（無水物）（例えば、メタンスルホン酸クロライド）をトルエン、クロロホルムなどの有機溶媒に溶かす。次いで、これらに必要に応じてアセチルトリメチルアンモニウムクロライドなどの相間移動触媒を加えたのち、激しく攪拌する。その後、反応して得られた有機層を精製することによっても、目的のビススルフォネート化合物を得ることができる。

【0016】本発明においては、上記一般式（7）に示す化合物の少なくとも1種と、下記一般式（14）～

（15）に示す化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種とを共重合させてもよい。

【0017】一般式（14）

【化20】



【0018】〔一般式（14）中、R9～R10はそれぞれ独立して炭素数1～20の炭化水素基、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～20のアルコキシル基、アリール基またはハロゲン原子、R12～R13は、-OSO₂Z（ここで、Zはアルキル基、ハロゲン化アルキル基またはアリール基を示す。）、塩素原子、臭素原子または沃素原子を示し、Yは-O-、-CO-、-COO-、-CONH-、-S-、-SO₂-およびフェニレン基の群から選ばれた少なくとも1種であり、aは0または1を示し、d、eは0～4の整数を示す。〕

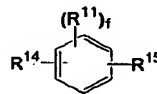
【0019】R9～R10のうち、ハロゲン原子としては、フッ素原子など、1価の有機基としては、アルキル基として、メチル基、エチル基など、ハロゲン化アルキル基として、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基など、アリール基として、プロベニル基など、アリール基として、フェニル基、ペンタフルオロフェニル基などを挙げることもできる。また、-OSO₂Zを構成するZとしては、アルキル基として、メチル基、エチル基など、ハロゲン化アルキル基として、トリフルオロメチル基など、アリール基として、フェニル基、p-トリル基、p-フルオロフェニル基などを挙げることもできる。

【0020】上記一般式（14）に示す化合物としては、例えば、4, 4'-ジメチルスルフォニロキシビ

フェニル、4, 4'-ジメチルスルフォニロキシ-3, 3'-ジプロベニルビフェニル、4, 4'-ジプロモビフェニル、4, 4'-ジヨードビフェニル、4, 4'-ジメチルスルフォニロキシ-3, 3'-ジメチルビフェニル、4, 4'-ジメチルスルフォニロキシ-3, 3'-ジフルオロビフェニル、4, 4'-ジメチルスルフォニロキシ-3, 3', 5, 5'-テトラフルオロビフェニル、4, 4'-ジプロモオクタフルオロビフェニル、4, 4'-メチルスルフォニロキシオクタフルオロビフェニル、3, 3'-ジアリル-4, 4'-ビス（4-フルオロベンゼンスルフォニロキシ）ビフェニル、4, 4'-ジクロロ-2, 2'-トリフルオロメチルビフェニル、4, 4'-ジプロモ-2, 2'-トリフルオロメチルビフェニル、4, 4'-ジヨード-2, 2'-トリフルオロメチルビフェニル、ビス（4-クロロフェニル）スルフォン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、2, 4-ジクロロベンゾフェノンなどを挙げることもできる。上記一般式（14）に示す化合物は、1種単独で、または2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0021】一般式（15）

【化21】



【0022】〔一般式（15）中、R11は、炭素数1～20の炭化水素基、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～20のアルコキシル基、アリール基またはハロゲン原子、R14～R15は、-OSO₂Z（ここで、Zはアルキル基、ハロゲン化アルキル基またはアリール基を示す。）、塩素原子、臭素原子または沃素原子を示し、fは0～4の整数を示す。〕

【0023】R11のうち、ハロゲン原子としては、フッ素原子など、1価の有機基としては、アルキル基として、メチル基、エチル基など、ハロゲン化アルキル基として、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基など、アリール基として、プロベニル基など、アリール基として、フェニル基、ペンタフルオロフェニル基などを挙げることもできる。また、-OSO₂Zを構成するZとしては、アルキル基として、メチル基、エチル基など、ハロゲン化アルキル基として、トリフルオロメチル基など、アリール基として、フェニル基、p-トリル基、p-フルオロフェニル基などを挙げることもできる。

【0024】上記一般式（15）に示す化合物としては、例えば、o-ジクロロベンゼン、o-ジプロモベンゼン、o-ジヨードベンゼン、o-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2, 3-ジクロロトルエン、2, 3-ジプロモトルエン、2, 3-ジヨードトルエン、3, 4-ジクロロトルエン、3, 4-ジプロモトルエン、3,

4-ジヨードトルエン、2, 3-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、3, 4-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、m-ジクロロベンゼン、m-ジブロモベンゼン、m-ジヨードベンゼン、m-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2, 4-ジクロロトルエン、2, 4-ジブロモトルエン、2, 4-ジヨードトルエン、3, 5-ジクロロトルエン、3, 5-ジブロモトルエン、3, 5-ジヨードトルエン、2, 6-ジクロロトルエン、2, 6-ジブロモトルエン、2, 6-ジヨードトルエン、3, 5-ジメチルスルフォニロキシトルエン、2, 6-ジメチルスルフォニロキシトルエン、2, 4-ジクロロベンゾトリフルオライド、2, 4-ジブロモベンゾトリフルオライド、2, 4-ジヨードベンゾトリフルオライド、3, 5-ジクロロベンゾトリフルオライド、3, 5-ジブロモトリフルオライド、3, 5-ジヨードベンゾトリフルオライド、1, 3-ジブromo-2, 4, 5, 6-テトラフルオロベンゼン、2, 4-ジクロロベンジルアルコール、3, 5-ジクロロベンジルアルコール、2, 4-ジブロモベンジルアルコール、3, 5-ジブロモベンジルアルコール、3, 5-ジクロロフェノール、3, 5-ジブromoフェノール、3, 5-ジクロロ-*t*-ブトキシカルボニロキシフェニル、3, 5-ジブromo-*t*-ブトキシカルボニロキシフェニル、2, 4-ジクロロ安息香酸、3, 5-ジクロロ安息香酸、2, 4-ジブromo安息香酸、3, 5-ジブromo安息香酸、2, 4-ジクロロ安息香酸メチル、3, 5-ジクロロ安息香酸メチル、3, 5-ジブromo安息香酸メチル、2, 4-ジブromo安息香酸メチル、2, 4-ジクロロ安息香酸-*t*-ブチル、3, 5-ジクロロ安息香酸-*t*-ブチル、2, 4-ジブromo安息香酸-*t*-ブチル、3, 5-ジブromo安息香酸-*t*-ブチルなどを挙げることもでき、好ましくはm-ジクロロベンゼン、2, 4-ジクロロトルエン、3, 5-ジメチルスルフォニロキシトルエン、2, 4-ジクロロベンゾトリフルオライド、2, 4-ジクロロベンゾフェノン、2, 4-ジクロロフェノキシベンゼンなどである。上記一般式(15)に示す化合物は、1種単独で、または2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0025】重合体(1)中の繰り返し構造単位の割合は、上記一般式(1)において、gは5~100モル%、好ましくは5~95モル%、hは0~95モル%、好ましくは0~90モル%、iは0~95モル%、好ましくは0~90モル%(ただし、 $g+h+i=100$ モル%)である。gが5モル%未満(hまたはiが95モル%を超える)では、重合体の有機溶剤への溶解性が劣る場合がある。

【0026】重合体(1)を製造する際に用いられる触媒は、遷移金属化合物を含む触媒系が好ましく、この触媒系としては、①遷移金属塩および配位子、または配位子が配位された遷移金属(塩)、ならびに②還元剤を必

須成分とし、さらに、重合速度を上げるために、「塩」を添加してもよい。

【0027】ここで、遷移金属塩としては、塩化ニッケル、臭化ニッケル、ヨウ化ニッケル、ニッケルアセチルアセトナートなどのニッケル化合物、塩化パラジウム、臭化パラジウム、ヨウ化パラジウムなどのパラジウム化合物、塩化鉄、臭化鉄、ヨウ化鉄などの鉄化合物、塩化コバルト、臭化コバルト、ヨウ化コバルトなどのコバルト化合物などを挙げるができる。これらのうち、特に塩化ニッケル、臭化ニッケルなどが好ましい。

【0028】また、配位子としては、トリフェニルホスフィン、2, 2'-ビピリジン、1, 5-シクロオクタジエン、1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパンなどを挙げるができるが、トリフェニルホスフィン、2, 2'-ビピリジンが好ましい。上記配位子は、1種単独でまたは2種以上を組合わせて用いることができる。

【0029】さらに、あらかじめ配位子が配位された遷移金属(塩)としては、例えば、塩化ニッケル2トリフェニルホスフィン、臭化ニッケル2トリフェニルホスフィン、ヨウ化ニッケル2トリフェニルホスフィン、硝酸ニッケル2トリフェニルホスフィン、塩化ニッケル2, 2'-ビピリジン、臭化ニッケル2, 2'-ビピリジン、ヨウ化ニッケル2, 2'-ビピリジン、硝酸ニッケル2, 2'-ビピリジン、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスフィン)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスファイト)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムなどを挙げるができるが、塩化ニッケル2トリフェニルホスフィン、塩化ニッケル2, 2'-ビピリジンが好ましい。

【0030】このような触媒系において使用することができる上記還元剤としては、例えば、鉄、亜鉛、マンガン、アルミニウム、マグネシウム、ナトリウム、カルシウムなどを挙げることができるが、亜鉛、マンガンが好ましい。これらの還元剤は、酸や有機酸に接触させることにより、より活性化して用いることができる。

【0031】また、このような触媒系において使用することのできる「塩」としては、フッ化ナトリウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、硫酸ナトリウムなどのナトリウム化合物、フッ化カリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、硫酸カリウムなどのカリウム化合物、フッ化テトラエチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウム、硫酸テトラエチルアンモニウムなどのアンモニウム化合物などを挙げることができるが、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、臭化カリウム、臭化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウムが好ましい。

【0032】このような触媒系における各成分の使用割合は、遷移金属塩または配位子が配位された遷移金属(塩)が、上記一般式(7)、(14)～(15)の化合物の総量1モルに対し、通常、0.0001～10モル、好ましくは0.01～0.5モルである。0.0001モル未満であると、重合反応が十分に進行せず、一方、10モルを超えると、分子量が低下することがある。

【0033】このような触媒系において、遷移金属塩および配位子を用いる場合、この配位子の使用割合は、遷移金属塩1モルに対し、通常、0.1～100モル、好ましくは1～10モルである。0.1モル未満では、触媒活性が不十分となり、一方、100モルを超えると、分子量が低下するという問題がある。

【0034】また、触媒系における還元剤の使用割合は、上記一般式(7)、(14)～(15)の化合物の総量1モルに対し、通常、0.1～100モル、好ましくは1～10モルである。0.1モル未満であると、重合が充分進行せず、一方、100モルを超えると、得られる重合体の精製が困難になることがある。

【0035】さらに、触媒系に「塩」を使用する場合、その使用割合は、上記一般式(7)、(14)～(15)の化合物の総量1モルに対し、通常、0.001～100モル、好ましくは0.01～1モルである。0.001モル未満であると、重合速度を上げる効果が不十分であり、一方、100モルを超えると、得られる重合体の精製が困難となることがある。

【0036】本発明で使用することのできる重合溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、ジメチルスルホキシド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、γ-ブチロラクタムなどを挙げることができ、テトラヒドロフラン、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリドンが好ましい。これらの重合溶媒は、十分に乾燥してから用いることが好ましい。

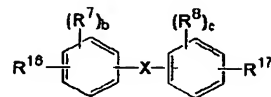
【0037】重合溶媒中における上記一般式(7)、(14)～(15)の化合物の総量の濃度は、通常、1～100重量%、好ましくは5～40重量%である。

【0038】また、上記重合体を重合する際の重合温度は、通常、0～200℃、好ましくは50～80℃である。また、重合時間は、通常、0.5～100時間、好ましくは1～40時間である。なお、上記重合体(1)のポリスチレン換算の重量平均分子量は、通常、1,000～1,000,000である。

【0039】重合体(2)；一般式(2)で表される重合体は、例えば、下記一般式(16)～(18)に示す化合物を含むモノマーを触媒系の存在下に重合することによって製造することができる。

【0040】一般式(16)

【化22】



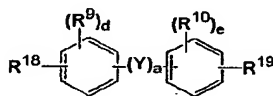
【0041】[一般式(16)中、R⁷、R⁸はそれぞれ独立して炭素数1～20の炭化水素基、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～20のアルコキシ基、アリール基またはハロゲン原子、Xは-CQ₂Q'- (ここでQ、Q'は同一であっても異なってもよく、ハロゲン化アルキル基、アルキル基、水素原子、ハロゲン原子またはアリール基を示す)に示す基、およびフルオレニレン基からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、b、cは0～4の整数を示し、R¹⁶は、R¹⁷は水酸基、ハロゲン原子、-OM基(Mはアルカリ金属である)からなる群から選ばれる少なくとも1種を示す。]

【0042】前記一般式(16)に示す化合物(モノマー)の具体例としては、例えば2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-プロペニルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-プロペニルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-フルオロフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジフルオロフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-クロロフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-クロロフェニル)メタン、ビス(4-クロロフェニル)ジフェニルメタン、2, 2-ビス(4-クロロ-3-メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-クロロ-3-プロペニルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-クロロ-3, 5-ジメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-クロロフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-クロロ-3-メチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-クロロ-3-プロペニルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-クロロ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-クロロ-3-フルオロフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-クロロ-3, 5-ジフルオロフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-クロロフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-プロモフェニル)メタン、ビス(4-プロモフェニル)ジフ

エニルメタン、2, 2-ビス(4-ブromo-3-メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-ブromo-3-プロペニルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-ブromo-3, 5-ジメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-ブromoフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ブromo-3-メチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ブromo-3-プロペニルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ブromo-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ブromo-3-フルオロフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ブromo-3, 5-ジフルオロフェニル)プロパン、ビス(4-フルオロフェニル)メタン、ビス(4-フルオロフェニル)ジフェニルメタン、2, 2-ビス(4-フルオロ-3-メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-フルオロ-3-プロペニルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-フルオロ-3, 5-ジメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-フルオロフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-フルオロ-3-メチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-フルオロ-3-プロペニルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-フルオロ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-フルオロ-3-フルオロフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-フルオロ-3, 5-ジフルオロフェニル)プロパンなどを挙げる事ができる。上記ビスフェノール化合物はナトリウム、カリウムなどを含有する塩基性化合物によって、水酸基を-OM基(Mはアルカリ金属である)に置換させても良い。本発明においては、前記一般式(16)に示す化合物を2種以上共重合することもできる。

【0043】一般式(17)

【化23】



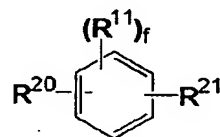
【0044】【一般式(17)中、R⁹、R¹⁰はそれぞれ独立して炭素数1~20の炭化水素基、シアノ基、ニトロ基、炭素数1~20のアルコキシル基、アリール基またはハロゲン原子、R¹⁸は、R¹⁹は水酸基、ハロゲン原子、-OM基(Mはアルカリ金属である)からなる群から選ばれる少なくとも1種を示し、Yは-O-、-C(=O)-、-COO-、-CONH-、-S-、-SO₂-およびフェニレン基の群から選ばれた少なくとも1種であり、aは0または1を示し、d、eは0~4の整数を示す。】

【0045】前記一般式(17)に示す化合物としては、例えば、4, 4'-ジクロロビフェニル、4, 4'-ジブromoビフェニル、4, 4'-ジフルオロビフェニル、4, 4'-ジヨードビフェニル、4, 4'-ジヒド

ロキシビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジブromoペンシルビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジエチルビフェニル、4, 4'-ジメチルヒドロキシ-3, 3', 5, 5'-テトラフルオロビフェニル、4, 4'-ジブromoオクタフルオロビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシオクタフルオロビフェニル、3, 3'-ジアリル-4, 4'-ビス(4-ヒドロキシ)ビフェニル、4, 4'-ジクロロ-2, 2'-トリフルオロメチルビフェニル、4, 4'-ジブromo-2, 2'-トリフルオロメチルビフェニル、4, 4'-ジヨード-2, 2'-トリフルオロメチルビフェニル、ビス(4-クロロフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-クロロフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 4-ジクロロベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノンなどを挙げる事ができる。上記ビスフェノール化合物はナトリウム、カリウムなどを含有する塩基性化合物によって、水酸基を-OM基(Mはアルカリ金属である)に置換させても良い。前記一般式(17)に示す化合物は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0046】一般式(18)

【化24】



【0047】【一般式(18)中、R¹¹は、炭素数1~20の炭化水素基、シアノ基、ニトロ基、炭素数1~20のアルコキシル基、アリール基またはハロゲン原子、R¹⁴、R¹⁵は、-OSO₂Z(ここで、Zはアルキル基、ハロゲン化アルキル基またはアリール基を示す。)、塩素原子、臭素原子またはフッ素原子を示し、fは0~4の整数を示す。】

【0048】前記一般式(18)に示す化合物としては、例えば、1, 2-ジヒドロキシベンゼン、1, 3-ジヒドロキシベンゼン、1, 4-ジヒドロキシベンゼン、2, 3-ジヒドロキシトルエン、2, 5-ジヒドロキシトルエン、2, 6-ジヒドロキシトルエン、3, 4-ジヒドロキシトルエン、3, 5-ジヒドロキシトルエン、o-ジクロロベンゼン、o-ジブromoベンゼン、o-ジヨードベンゼン、o-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2, 3-ジクロロトルエン、2, 3-ジブromoトルエン、2, 3-ジヨードトルエン、3, 4-ジクロロトルエン、3, 4-ジブromoトルエン、3, 4-ジヨ

ードトルエン、2, 3-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、3, 4-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、m-ジクロロベンゼン、m-ジブプロモベンゼン、m-ジヨードベンゼン、m-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2, 4-ジクロロトルエン、2, 4-ジブプロモトルエン、2, 4-ジヨードトルエン、3, 5-ジクロロトルエン、3, 5-ジブプロモトルエン、3, 5-ジヨードトルエン、2, 6-ジクロロトルエン、2, 6-ジブプロモトルエン、2, 6-ジヨードトルエン、3, 5-ジメチルスルフォニロキシトルエン、2, 6-ジメチルスルフォニロキシトルエン、2, 4-ジクロロベンゾトリフルオライド、2, 4-ジブプロモベンゾトリフルオライド、2, 4-ジヨードベンゾトリフルオライド、3, 5-ジクロロベンゾトリフルオライド、3, 5-ジブプロモトリフルオライド、3, 5-ジヨードベンゾトリフルオライド、1, 3-ジブプロモ-2, 4, 5, 6-テトラフルオロベンゼン、2, 4-ジクロロベンジルアルコール、3, 5-ジクロロベンジルアルコール、2, 4-ジブプロモベンジルアルコール、3, 5-ジブプロモベンジルアルコール、3, 5-ジクロロフェノール、3, 5-ジブプロモフェノール、3, 5-ジクロロ-*t*-ブトキシカルボニロキシフェニル、3, 5-ジブプロモ-*t*-ブトキシカルボニロキシフェニル、2, 4-ジクロロ安息香酸、3, 5-ジクロロ安息香酸、2, 4-ジブプロモ安息香酸、3, 5-ジブプロモ安息香酸、2, 4-ジクロロ安息香酸メチル、3, 5-ジクロロ安息香酸メチル、3, 5-ジブプロモ安息香酸メチル、2, 4-ジブプロモ安息香酸メチル、2, 4-ジクロロ安息香酸-*t*-ブチル、3, 5-ジクロロ安息香酸-*t*-ブチル、2, 4-ジブプロモ安息香酸-*t*-ブチル、3, 5-ジブプロモ安息香酸-*t*-ブチルなどを挙げることできる。上記ビスフェノール化合物はナトリウム、カリウムなどを含有する塩基性化合物によって、水酸基を-OM基(Mはアルカリ金属である)に置換させても良い。前記一般式(18)に示す化合物は、1種単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。一般式(2)で表される重合体中の繰返し構造単位の割合は、上記一般式(2)において、jは0~100モル%、kは0~100モル% (ただし、j+k=100モル%)である。

【0049】一般式(2)で表されるの重合体の合成方法として、ビスフェノール化合物とジハロゲン化合物をアルカリ金属化合物の存在下で、溶剤中で加熱することにより得られる。上記ビスフェノール化合物とジハロゲン化合物の使用割合は、ビスフェノール化合物が45~55モル%、好ましくは48~52モル%、ジハロゲン化合物が55~45モル%、好ましくは52~48モル%である。ビスフェノール化合物の使用割合が45未満や55を越えると重合体の分子量が上昇しにくく、塗膜の塗布性が劣る場合がある。この際使用するアルカリ金属化合物としては、例えば水酸化ナトリウム、

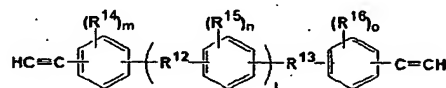
水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、水素化リチウム、金属ナトリウム、金属カリウム、金属リチウムなどを挙げることができる。これらは、1種または2種以上を同時に使用しても良い。アルカリ金属化合物の使用量は、ビスフェノール化合物に対して、通常、100~400モル%、好ましくは100~250モル%である。また、反応を促進させるため、金属銅、塩化第一銅、塩化第二銅、臭化第一銅、臭化第二銅、ヨウ化第一銅、ヨウ化第二銅、硫酸第一銅、硫酸第二銅、酢酸第一銅、酢酸第二銅、ギ酸第一銅、ギ酸第二銅などの助触媒を使用しても良い。この助触媒の使用量は、ビスフェノール化合物に対し、通常、1~50モル%、好ましくは1~30モル%である。

【0050】反応に使用する溶剤としては、例えばピリジン、キノリン、ベンゾフェノン、ジフェニルエーテル、ジアルコキシベンゼン(アルコキシ基の炭素数は1~4)、トリアルコキシベンゼン(アルコキシ基の炭素数は1~4)、ジフェニルスルホン、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、ジエチルスルホキシド、ジエチルスルホン、ジイソプロピルスルホン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロチオフェン、スルホラン、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン、 γ -ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどを使用することができる。これらは、1種または2種以上を同時に使用しても良い。一般式(2)で表される重合体を合成する際の反応濃度としては、モノマーの重量を基準として、2~50重量%、反応温度としては50~250℃である。また、重合体合成時に生じる金属塩や未反応モノマーを除去するため、反応溶液をろ過することや反応溶液を重合体に対して貧溶剤である溶媒により再沈殿や酸性、アルカリ性水溶液により洗浄することが好ましい。このようにして得られる一般式(2)で表される重合体のGPC法による重量平均分子量は、通常、500~500,000、好ましくは800~100,000である。

【0051】重合体(3)；一般式(3)で表される重合体は、例えば、下記一般式(19)及び一般式(20)

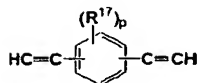
【0052】

【化25】一般式(19)



【0053】

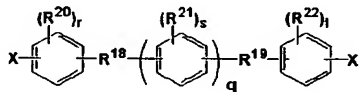
【化26】一般式(20)



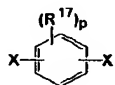
(式中、R¹²～R¹⁷および1～pは前記一般式(3)に関して定義したとおりである。)で表わされる化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物と、下記一般式(21)及び一般式(22)

【0054】

【化27】一般式(21)



【化28】一般式(22)



(式中、R¹⁷～R²²及びp～tは前記一般式(3)に関して定義したとおりであり、Xはハロゲン原子を表わす。)で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物とを触媒の存在下で重合する。

【0055】前記一般式(19)で表わされる化合物としては、例えば、4,4'-ジエチニルビフェニル、3,3'-ジエチニルビフェニル、3,4'-ジエチニルビフェニル、4,4'-ジエチニルジフェニルエーテル、3,3'-ジエチニルジフェニルエーテル、3,4'-ジエチニルジフェニルエーテル、4,4'-ジエチニルベンゾフェノン、3,3'-ジエチニルベンゾフェノン、3,4'-ジエチニルベンゾフェノン、4,4'-ジエチニルジフェニルメタン、3,3'-ジエチニルジフェニルメタン、3,4'-ジエチニルジフェニルメタン、4,4'-ジエチニルベンゾイックアシッドフェニルエステル、3,3'-ジエチニルベンゾイックアシッドフェニルエステル、3,4'-ジエチニルベンゾイックアシッドフェニルエステル、4,4'-ジエチニルベンゾアニリド、3,3'-ジエチニルベンゾアニリド、3,4'-ジエチニルベンゾアニリド、4,4'-ジエチニルジフェニルスルフィド、3,3'-ジエチニルジフェニルスルフィド、3,4'-ジエチニルジフェニルスルフィド、4,4'-ジエチニルジフェニルスルホン、3,3'-ジエチニルジフェニルスルホン、3,4'-ジエチニルジフェニルスルホン、2,4,4'-トリエチニルジフェニルエーテル、9,9-ビス(4-エチニルフェニル)フルオレン、4,4''-ジエチニル-p-ターフェニル、4,4''-ジエチニル-m-ターフェニル、4,4''-ジエチニル-o-ターフェニルなどを挙げることができる。これらの化合物は1種単独で使用しても2種以上を同時に使用してもよい。

【0056】一般式(20)で表わされる化合物としては、例えば、1,2-ジエチニルベンゼン、1,3-ジエチニルベンゼン、1,4-ジエチニルベンゼン、2,5-ジエチニルトルエン、3,4-ジエチニルトルエンなどを挙げることができる。これらの化合物は1種単独で使用しても2種以上を同時に使用してもよい。

【0057】前記一般式(21)で表わされる化合物としては、例えば、4,4'-ジクロロビフェニル、4,4'-ジヨードビフェニル、4,4'-ジブロモビフェニル、3,3'-ジクロロビフェニル、3,3'-ジヨードビフェニル、3,3'-ジブロモビフェニル、3,4'-ジクロロビフェニル、3,4'-ジヨードビフェニル、3,4'-ジブロモビフェニル、4,4'-ジクロロジフェニルエーテル、4,4'-ジヨードジフェニルエーテル、4,4'-ジブロモジフェニルエーテル、3,3'-ジクロロジフェニルエーテル、3,3'-ジヨードジフェニルエーテル、3,3'-ジブロモジフェニルエーテル、3,4'-ジクロロジフェニルエーテル、3,4'-ジヨードジフェニルエーテル、3,4'-ジブロモジフェニルエーテル、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-ジヨードベンゾフェノン、4,4'-ジブロモベンゾフェノン、3,3'-ジクロロベンゾフェノン、3,3'-ジヨードベンゾフェノン、3,3'-ジブロモベンゾフェノン、3,4'-ジクロロベンゾフェノン、3,4'-ジヨードベンゾフェノン、3,4'-ジブロモベンゾフェノン、4,4'-ジクロロジフェニルメタン、4,4'-ジヨードジフェニルメタン、4,4'-ジブロモジフェニルメタン、3,3'-ジクロロジフェニルメタン、3,3'-ジヨードジフェニルメタン、3,3'-ジブロモジフェニルメタン、3,4'-ジクロロジフェニルメタン、3,4'-ジヨードジフェニルメタン、3,4'-ジブロモジフェニルメタン、4,4'-ジクロロベンゾイックアシッドフェニルエステル、4,4'-ジヨードベンゾイックアシッドフェニルエステル、4,4'-ジブロモベンゾイックアシッドフェニルエステル、4,4'-ジクロロベンゾアニリド、4,4'-ジヨードベンゾアニリド、4,4'-ジブロモベンゾアニリド、4,4'-ジクロロジフェニルスルフィド、4,4'-ジヨードジフェニルスルフィド、4,4'-ジブロモジフェニルスルフィド、3,3'-ジクロロジフェニルスルフィド、3,3'-ジヨードジフェニルスルフィド、3,3'-ジブロモジフェニルスルフィド、3,4'-ジクロロジフェニルスルフィド、3,4'-ジヨードジフェニルスルフィド、3,4'-ジブロモジフェニルスルフィド、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン、4,4'-ジヨードジフェニルスルホン、4,4'-ジブロモジフェニルスルホン、3,3'-ジクロロジフェニルスルホン、3,3'-ジヨードジフェニルスルホン、3,3'-ジブロモジフェニルスルホン、3,4'-ジクロロジ

フェニルスルホン、3, 4'-ジヨードジフェニルスルホン、3, 4'-ジブロモジフェニルスルホン、2, 2'-ビス(4-クロロフェニル)イソプロピリデン、2, 2'-ビス(4-ヨードフェニル)イソプロピリデン、2, 2'-ビス(4-ブロモフェニル)イソプロピリデン、2, 2'-ビス(3-クロロフェニル)イソプロピリデン、2, 2'-ビス(3-ヨードフェニル)イソプロピリデン、2, 2'-ビス(3-ブロモフェニル)イソプロピリデン、2, 2'-ビス(4-クロロフェニル)ヘキサフルオロイソプロピリデン、2, 2'-ビス(4-ヨードフェニル)ヘキサフルオロイソプロピリデン、2, 2'-ビス(4-ブロモフェニル)ヘキサフルオロイソプロピリデン、2, 2'-ビス(3-クロロフェニル)ヘキサフルオロイソプロピリデン、2, 2'-ビス(3-ヨードフェニル)ヘキサフルオロイソプロピリデン、2, 2'-ビス(3-ブロモフェニル)ヘキサフルオロイソプロピリデン、2, 2'-ビス(4-クロロフェニル)ジフェニルメチリデン、2, 2'-ビス(4-ヨードフェニル)ジフェニルメチリデン、2, 2'-ビス(4-ブロモフェニル)ジフェニルメチリデン、2, 2'-ビス(3-クロロフェニル)ジフェニルメチリデン、2, 2'-ビス(3-ヨードフェニル)ジフェニルメチリデン、2, 2'-ビス(3-ブロモフェニル)ジフェニルメチリデン、9, 9-ビス(4-クロロフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-ヨードフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-ブロモフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(3-クロロフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(3-ヨードフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(3-ブロモフェニル)フルオレン、4, 4"-ジクロロ-m-ターフェニル、4, 4"-ジヨード-m-ターフェニル、4, 4"-ジブロモ-m-ターフェニル、4, 4"-ジクロロ-p-ターフェニル、4, 4"-ジヨード-p-ターフェニル、4, 4"-ジブロモ-p-ターフェニルなどを挙げることができる。これらの化合物は1種単独で使用しても2種以上を同時に使用してもよい。

【0058】前記一般式(22)で表わされる化合物としては、例えば、1, 2-ジクロロベンゼン、1, 3-ジクロロベンゼン、1, 4-ジクロロベンゼン、1, 2-ジヨードベンゼン、1, 3-ジヨードベンゼン、1, 4-ジヨードベンゼン、1, 2-ジブロモベンゼン、1, 3-ジブロモベンゼン、1, 4-ジブロモベンゼン、2, 3-ジクロロトルエン、2, 4-ジクロロトルエン、2, 5-ジクロロトルエン、2, 6-ジクロロトルエン、3, 4-ジクロロトルエン、2, 3-ジヨードトルエン、2, 4-ジヨードトルエン、2, 5-ジヨードトルエン、2, 6-ジヨードトルエン、3, 4-ジヨードトルエン、2, 3-ジブロモトルエン、2, 4-ジブロモトルエン、2, 5-ジブロモトルエン、2, 6-ジブロモトルエン、3, 4-ジブロモトルエンなどを挙

げることができる。これらの化合物は1種単独で使用しても2種以上を同時に使用してもよい。

【0059】本発明の重合体は、前記一般式(19)で表される化合物及び/又は一般式(20)で表される化合物と、一般式(21)で表される化合物及び/又は一般式(22)で表される化合物を触媒の存在下で重合させることにより製造され、この際一般式(19)で表される化合物及び/又は一般式(20)で表される化合物と、一般式(21)で表される化合物及び/又は一般式(22)で表される化合物の使用割合は、前者の化合物の総量1モルに対して、後者の化合物の総量が0.8~1.2モル、好ましくは0.9~1.1モル、特に好ましくは0.95~1.05である。後者の化合物の総量が0.8モル未満の場合や1.2モルを越える場合は、得られる重合体の分子量が上昇しにくい。

【0060】本発明の製造方法においては、これらの化合物を遷移金属化合物を含む触媒の存在下で重合させることが好ましい。さらに、遷移金属化合物及び塩基性化合物を含む触媒がより好ましく、特に下記の(a)、(b)及び(c)成分から構成されているものが特に好ましい。

(a) パラジウム塩及びパラジウムに対し配位子として結合するか、配位子として結合する基(原子団)を供給して錯体(錯イオンを含む)を形成し得る物質(以下、配位子形成体という)、又はパラジウム錯体(必要に応じて配位子形成体をさらに加えてもよい)

(b) 1価の銅化合物

(c) 塩基性化合物

【0061】パラジウム塩としては、例えば、塩化パラジウム、臭化パラジウム、ヨウ化パラジウム等を挙げることができる。配位子形成体としては、例えば、トリフェニルホスフィン、トリ-*o*-トリルホスフィン、トリシアノフェニルホスフィン、トリシアノメチルホスフィン等を挙げることができる。中でも、トリフェニルホスフィンが好ましい。これらの化合物は1種単独で使用しても2種以上を同時に使用してもよい。

【0062】パラジウム錯体としては、例えば、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、ジブロモビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、ジヨードビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、ジクロロビス(トリ-*o*-トリルホスフィン)パラジウム、ジクロロビス(トリシアノフェニルホスフィン)パラジウム、ジクロロビス(トリシアノメチルホスフィン)パラジウム、ジブロモビス(トリ-*o*-トリルホスフィン)パラジウム、ジブロモビス(トリシアノフェニルホスフィン)パラジウム、ジブロモビス(トリシアノメチルホスフィン)パラジウム、ジヨードビス(トリ-*o*-トリルホスフィン)パラジウム、ジヨードビス(トリシアノフェニルホスフィン)パラジウム、ジヨードビス(トリシアノメチルホスフィン)パラジウム、テトラキス(ト

リフェニルホスフィン) パラジウム、テトラキス (トリ
ーオトリルホスフィン) パラジウム、テトラキス (トリ
シアノフェニルホスフィン) パラジウム、テトラキス
(トリシアノメチルホスフィン) パラジウム等を挙げる
ことができる。中でも、ジクロロビス (トリフェニルホ
スフィン) パラジウム、テトラキス (トリフェニルホス
フィン) パラジウムが好ましい。これらの化合物は1種
単独で使用しても2種以上を同時に使用してもよい。

【0063】1価の銅化合物としては、例えば、塩化銅
(I)、臭化銅 (I)、ヨウ化銅 (I) 等を挙げるこ
10 ができる。これらの化合物は1種単独で使用しても2種
以上を同時に使用してもよい。

【0064】上記触媒の使用割合は、下記のとおりであ
る。パラジウム塩の使用割合は、一般式 (19) ~ (2
2) で表される化合物の総量1モルに対し、好ましく
は、0.0001~10モル、さらに好ましくは、0.
001~1モルである。0.0001モル未満であると
重合が十分に進行しないことがあり、一方、10モルを
超えると精製が困難となることがある。

【0065】また、配位子形成体の使用割合は、一般式
(19) ~ (22) で表される化合物の総量1モルに対
し、好ましくは、0.0004~50モル、さらに好ま
しくは0.004~5モルである。0.0004モル未
満であると重合が十分に進行しないことがあり、一方、
50モルを超えると精製が困難となることがある。パラ
ジウム錯体の使用割合は、一般式 (19) ~ (22) で
表される化合物の総量1モルに対し、好ましくは、0.
0001~10モル、さらに好ましくは0.001~1
モルである。0.0001モル未満であると重合が十分
に進行しないことがあり、一方、10モルを超えると精
30 製が困難となることがある。1価の銅化合物の使用割合
は、一般式 (19) ~ (22) で表される化合物の総量
1モルに対し、好ましくは、0.0001~10モル、
さらに好ましくは0.001~1モルである。0.00
01モル未満であると重合が十分に進行しないことがあ
り、一方、10モルを超えると精製が困難となることが
ある。

【0066】塩基性化合物としては、例えば、ピリジ
ン、ピロール、ピペラジン、ピロリジン、ピペリジン、
ピコリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノ
エタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルモノ
エタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、トリ
エタノールアミン、ジアザビスシクロオクタン、ジアザ
ビスシクロノナン、ジアザビスシクロウンデセン、テトラメ
チルアンモニウムハイドロオキサイド、ジエチルアミ
ン、アンモニア、n-ブチルアミン、イミダゾール等を
挙げるができる。中でも、ジエチルアミン、ピペリ
ジン、n-ブチルアミンが好ましい。これらの化合物は
1種単独で使用しても2種以上を同時に使用してもよ
い。

【0067】塩基性化合物の使用割合は、一般式 (1
9) ~ (22) で表される化合物の総量1モルに対し、
好ましくは、1~1000モル、さらに好ましくは1~
100モルである。1モル未満であると重合が十分に進
行しないことがあり、一方、100モルを超えると経済
的ではなくなる。

【0068】本発明の製造方法では、必要に応じて溶媒
を用いることができる。重合溶媒としては特に制限はな
いが、例えば、クロロホルム、ジクロロメタン、1, 2
-ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン
等のハロゲン系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、
メシチレン、ジエチルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶
媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサ
ン、ジグライム、アニソール、ジエチレンクリコールジ
メチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエー
テル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル等のエ
ーテル系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、2-ヘ
プタノン、シクロヘキサノン、シクルペンタノン等のケ
トン系溶媒；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、
酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、γ
-ブチロラクトン等のエステル系溶媒；N, N-ジメチ
ルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-
メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒等を挙げるこ
とができる。これらの溶媒は十分に乾燥、脱酸素して用
いることが好ましい。これらの溶媒は1種単独で使用し
ても2種以上を同時に使用してもよい。

【0069】重合溶媒中におけるモノマー (重合成分)
濃度は、好ましくは、1~80重量%、さらに好ましく
は5~60重量%である。また、重合温度は、好ましく
は、0~150℃、さらに好ましくは5~100℃であ
る。また、重合時間は、好ましくは、0.5~100時
間、さらに好ましくは1~40時間である。

【0070】(B) 有機溶剤

本発明の膜形成用組成物は、(A) 成分および (C) 成
分を、(B) 有機溶剤に溶解または分散してなる。本発
明に使用する (B) 有機溶剤としては、例えば、n-ペ
ンタン、i-ペンタン、n-ヘキサン、i-ヘキサン、
n-ヘプタン、i-ヘプタン、2, 2, 4-トリメチル
ペンタン、n-オクタン、i-オクタン、シクロヘキサ
ン、メチルシクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素系溶
媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、
トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、n-プロ
ピルベンゼン、i-プロピルベンゼン、ジエチルベンゼ
ン、i-ブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジ-
i-プロピルベンゼン、n-アミルナフタレン、トリメチ
ルベンゼンなどの芳香族炭化水素系溶媒；メタノール、
エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-
ブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノール、
t-ブタノール、n-ペンタノール、i-ペンタノー
50 ル、2-メチルブタノール、sec-ペンタノール、t

ーペンタノール、3-メトキシブタノール、n-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、sec-ヘキサノール、2-エチルブタノール、sec-ヘプタノール、ヘプタノール-3、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、sec-オクタノール、n-ノニルアルコール、2, 6-ジメチルヘプタノール-4、n-デカノール、sec-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、sec-テトラデシルアルコール、sec-ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、フェニルメチルカルピノール、ジアセトンアルコール、クレゾールなどのモノアルコール系溶媒；エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、ペンタンジオール-2, 4、2-メチルペンタンジオール-2, 4、ヘキサジオール-2, 5、ヘプタンジオール-2, 4、2-エチルヘキサジオール-1, 3、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-i-ブチルケトン、メチル-n-ペンチルケトン、エチル-n-ブチルケトン、メチル-n-ヘキシルケトン、ジ-i-ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2, 4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノン、フェンチオンなどのケトン系溶媒；エチルエーテル、i-プロピルエーテル、n-ブチルエーテル、n-ヘキシルエーテル、2-エチルヘキシルエーテル、エチレンオキシド、1, 2-プロピレンオキシド、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、エドキシトリグリコール、テトラエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコ

ルモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒；ジエチルカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、酢酸n-プロピル、酢酸i-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸n-ペンチル、酢酸sec-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸n-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸i-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-n-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-ブチル、乳酸n-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチルなどのエステル系溶媒；N-メチルホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロピオンアミド、N-メチルピロリドンなどの含窒素系溶媒；硫化ジメチル、硫化ジエチル、チオフェン、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1, 3-プロパンスルトンなどの含硫黄系溶媒などを挙げることができる。これらの溶剤は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0071】(C)成分

本発明の膜形成用組成物には、フラーレンおよび/またはカーボンナノチューブを含有する。(C)成分を含有することで、塗膜弾性率が高くかつ低比誘電率の塗膜が得られる。

【0072】かかる(C)成分としては、例えばフラーレンC60、フラーレンC70、フラーレンC76、フラーレンC78、フラーレンC82、単層カーボンナノチューブ、多層カーボンナノチューブなどを挙げることができる。(C)成分は2種以上を同時に使用することができる。

【0073】(A)成分に対する(C)成分の使用割合は、(A)成分100重量部(完全加水分解縮合物換

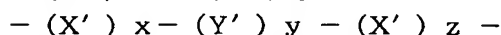
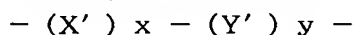
算) に対して (C) 成分 5~50 重量部であり、(C) 成分の使用量が 5 重量部未満であると 2. 5 以下の比誘電率の塗膜が得られ難く、50 重量部を越えると塗膜のリーク電流が増加する。

【0074】その他の添加剤

本発明の膜形成用組成物には、さらにコロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、(A) 成分以外の有機ポリマー、界面活性剤、シランカップリング剤、トリアゼン化合物、ラジカル発生剤、重合性の二重結合を含有する化合物、重合性の三重結合などの成分を添加してもよい。コロイド状シリカとは、例えば、高純度の無水ケイ酸を前記親水性有機溶媒に分散した分散液であり、通常、平均粒径が 5~30 μm、好ましくは 10~20 μm、固形分濃度が 10~40 重量%程度のものである。このような、コロイド状シリカとしては、例えば、日産化学工業 (株) 製のメタノールシリカゾルおよびイソプロパノールシリカゾル；触媒化成工業 (株) 製のオスカルなどが挙げられる。コロイド状アルミナとしては、日産化学工業 (株) 製のアルミナゾル 520、同 100、同 200；川研ファインケミカル (株) 製のアルミナクリアーゾル、アルミナゾル 10、同 132 などが挙げられる。上記有機ポリマーとしては、例えば、糖鎖構造を有する重合体、ビニルアミド系重合体、(メタ) アクリル系重合体、芳香族ビニル化合物系重合体、デンドリマー、ポリイミド、ポリアミク酸、ポリアミド、ポリキノキサリン、ポリオキサジアゾール、フッ素系重合体、ポリアルキレンオキサイド構造を有する重合体などを挙げることができる。

【0075】ポリアルキレンオキサイド構造を有する重合体としては、ポリメチレンオキサイド構造、ポリエチレンオキサイド構造、ポリプロピレンオキサイド構造、ポリテトラメチレンオキサイド構造、ポリブチレンオキサイド構造などを有する重合体が挙げられる。具体的には、ポリオキシメチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステロールエーテル、ポリオキシエチレンラノリン誘導体、アルキルフェノールホルマリン縮合物の酸化エチレン誘導体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテルなどのエーテル型化合物、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミド硫酸塩などのエーテルエステル型化合物、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、エチレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステルなどのエーテルエステル型化合物などを挙げるこ

とができる。ポリオキシチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマーとしては、下記のようなブロック構造を有する化合物が挙げられる。



〔一般式中、X' は $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ で表される基を、Y' は $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ で表される基を示し、x は 1~90、y は 10~99、z は 0~90 の数を示す。〕

【0076】これらの中で、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、などのエーテル型化合物をより好ましい例として挙げるができる。これらは、1 種あるいは 2 種以上を同時に使用しても良い。

【0077】界面活性剤としては、例えば、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、さらには、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、ポリアルキレンオキシド系界面活性剤、ポリ(メタ)アクリレート系界面活性剤などを挙げることができ、好ましくはフッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤を挙げるができる。

【0078】フッ素系界面活性剤としては、例えば、

1, 1, 2, 2-テトラフロロオクチル (1, 1, 2, 2-テトラフロロプロピル) エーテル、1, 1, 2, 2-テトラフロロオクチルヘキシルエーテル、オクタエチレングリコールジ (1, 1, 2, 2-テトラフロロプロピル) エーテル、ヘキサエチレングリコール (1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフロロペンチル) エーテル、オクタプロピレングリコールジ (1, 1, 2, 2-テトラフロロプロピル) エーテル、ヘキサプロピレングリコールジ (1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフロロペンチル) エーテル、パーフロロドデシルスルホン酸ナトリウム、1, 1, 2, 2, 8, 8, 9, 9, 10, 10-デカフロロドデカン、1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフロロデカン、N-[3-(パーフルオロオクタンスルホンアミド)プロピル]-N,N'-ジメチル-N-カルボキシメチレンアンモニウムベタイン、パーフルオロアルキルスルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル-N-エチルスルホニルグリシン塩、リン酸ビス (N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-エチルアミノエチル)、モノパーフルオロアルキルエチルリン酸エステルなどの末端、主鎖および側鎖の少なくとも何れかの部位にフルオロアルキルまたはフルオロアルキレン基を有する化合物からなるフッ素系界面活性剤を挙げるができる。また、市販品としては、

メガファックF142D、同F172、同F173、同F183〔以上、大日本インキ化学工業(株)製〕、エフトップEF301、同303、同352〔新秋田化成(株)製〕、フロラードFC-430、同FC-431〔住友スリーエム(株)製〕、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106〔旭硝子(株)製〕、BM-1000、BM-1100〔裕商(株)製〕、NBX-15〔(株)ネオス〕などの名称で市販されているフッ素系界面活性剤を挙げることができる。これらの中でも、上記メガファックF172、BM-1000、BM-1100、NBX-15が特に好ましい。シリコン系界面活性剤としては、例えば、SH7PA、SH21PA、SH30PA、ST94PA〔いずれも東レ・ダウコーニング・シリコン(株)製〕などを用いることができる。これらの中でも、上記SH28PA、SH30PAが特に好ましい。界面活性剤の使用量は、(A)成分100重量部に対して、通常、0.00001~1重量部である。これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0079】シランカップリング剤としては、例えば、3-グリシジロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アミノグリシジロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジロキシプロピルメチルジメトキシシラン、1-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-トリエトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、N-トリエトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、10-トリメトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、10-トリエトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、9-トリメトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、9-トリエトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリエトキシシランな

どが挙げられる。これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0080】トリアゼン化合物としては、例えば、1,2-ビス(3,3-ジメチルトリアゼニル)ベンゼン、1,3-ビス(3,3-ジメチルトリアゼニル)ベンゼン、1,4-ビス(3,3-ジメチルトリアゼニル)ベンゼン、ビス(3,3-ジメチルトリアゼニルフェニル)エーテル、ビス(3,3-ジメチルトリアゼニルフェニル)メタン、ビス(3,3-ジメチルトリアゼニルフェニル)スルホン、ビス(3,3-ジメチルトリアゼニルフェニル)スルフィド、2,2-ビス〔4-(3,3-ジメチルトリアゼニルフェノキシ)フェニル〕-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス〔4-(3,3-ジメチルトリアゼニルフェノキシ)フェニル〕プロパン、1,3,5-トリス(3,3-ジメチルトリアゼニル)ベンゼン、2,7-ビス(3,3-ジメチルトリアゼニル)-9,9-ビス〔4-(3,3-ジメチルトリアゼニル)フェニル〕フルオレン、2,7-ビス(3,3-ジメチルトリアゼニル)-9,9-ビス〔3-メチル-4-(3,3-ジメチルトリアゼニル)フェニル〕フルオレン、2,7-ビス(3,3-ジメチルトリアゼニル)-9,9-ビス〔3-フェニル-4-(3,3-ジメチルトリアゼニル)フェニル〕フルオレン、2,7-ビス(3,3-ジメチルトリアゼニル)-9,9-ビス〔3-プロペニル-4-(3,3-ジメチルトリアゼニル)フェニル〕フルオレン、2,7-ビス(3,3-ジメチルトリアゼニル)-9,9-ビス〔3-フルオロ-4-(3,3-ジメチルトリアゼニル)フェニル〕フルオレン、2,7-ビス(3,3-ジメチルトリアゼニル)-9,9-ビス〔3,5-ジフルオロ-4-(3,3-ジメチルトリアゼニル)フェニル〕フルオレン、2,7-ビス(3,3-ジメチルトリアゼニル)-9,9-ビス〔3-トリフルオロメチル-4-(3,3-ジメチルトリアゼニル)フェニル〕フルオレンなどが挙げられる。これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0081】ラジカル発生剤としては、例えば、イソブチルパーオキサイド、 α 、 α' -ビス(ネオデカノイルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、ジ-nプロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ(2-エチルヘキシルパーオキシ)ジカーボネート、t-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、ジメトキブチルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチルパーオキシ)ジカーボネート、t-ブチルパーオ

キシネオデカノエート、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、*t*-ヘキシルパーオキシビバレート、*t*-ブチルパーオキシビバレート、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、スクシニックパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、*t*-ヘキシルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、*m*-トルオイルアンドベンゾイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシ-2-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(*t*-ヘキシルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(*t*-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4, 4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)シクロデカン、*t*-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシマレイン酸、*t*-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシラウレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*m*-トルオイルパーオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ2-エチルヘキシルモノカーボネート、*t*-ヘキシルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシアセテート、2, 2-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ブタン、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*n*-ブチル-4, 4-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)バレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシイソフタレート、 α, α' -ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、*p*-メンタンヒドロパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド、*t*-ブチルトリメチルシリルパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、*t*-ヘキシルヒドロパーオキサイド、*t*-ブチルヒドロパーオキサイドなどの有機過酸化物；ジベンジル、2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタン、 α, α' -ジメトキシ- α, α' -ジフェニルビベンジル、 α, α' -ジフェニル

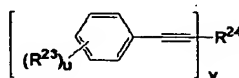
ル- α -メトキシビベンジル、 α, α' -ジフェニル- α, α' -ジメトキシビベンジル、 α, α' -ジメトキシ- α, α' -ジメチルビベンジル、 α, α' -ジメトキシビベンジル、3, 4-ジメチル-3, 4-ジフェニル-*n*-ヘキサン、2, 2, 3, 3-テトラフェニルコハク酸ニトリルなどのビベンジル化合物を挙げることができる。これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0082】重合性の二重結合を含有する化合物としては、例えば、アリルベンゼン、ジアリルベンゼン、トリアリルベンゼン、アリルオキシベンゼン、ジアリルオキシベンゼン、トリアリルオキシベンゼン、 α, α' -ジアリルオキシアルカン類、 α, α' -ジアリルアルケン類、 α, α' -ジアリルアルケン類、アリルアミン、ジアリルアミン、トリアリルアミン、*N*-アリルフタルイミド、*N*-アリルピロメリットイミド、*N, N'*-ジアリルウレア、トリアリルイソシアヌレート、2, 2'-ジアリルビスフェノールAなどのアリル化合物；スチレン、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、スチルベン、プロペニルベンゼン、ジプロペニルベンゼン、トリプロペニルベンゼン、フェニルビニルケトン、メチルスチルケトン、 α, α' -ジビニルアルカン類、 α, α' -ジビニルアルケン類、 α, α' -ジビニルアルキン類、 α, α' -ジビニルオキシアルカン類、 α, α' -ジビニルアルケン類、 α, α' -ジビニルアルキン類、 α, α' -ジアクリルオキシアルカン類、 α, α' -ジアクリルアルケン類、 α, α' -ジアクリルアルケン類、 α, α' -ジメタクリルオキシアルカン類、 α, α' -ジメタクリルアルケン類、 α, α' -ジメタクリルアルケン類、ビスアクリルオキシベンゼン、トリスアクリルオキシベンゼン、ビスメタクリルオキシベンゼン、トリスメタクリルオキシベンゼン、*N*-ビニルフタルイミド、*N*-ビニルピロメリットイミドなどのビニル化合物；2, 2'-ジアリル-4, 4'-ビフェノールを含むポリアリーレンエーテル、2, 2'-ジアリル-4, 4'-ビフェノールを含むポリアリーレンなどを挙げることができる。これらは、1種または2種以上を同時に使用してもよい。

【0083】重合性の三重結合を含有する化合物としては、例えば、下記一般式(23)および一般式(24)で表される化合物もしくはいずれか一方が挙げられる。

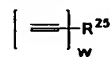
【0084】一般式(23)

【化29】



【0085】

【化30】一般式(24)



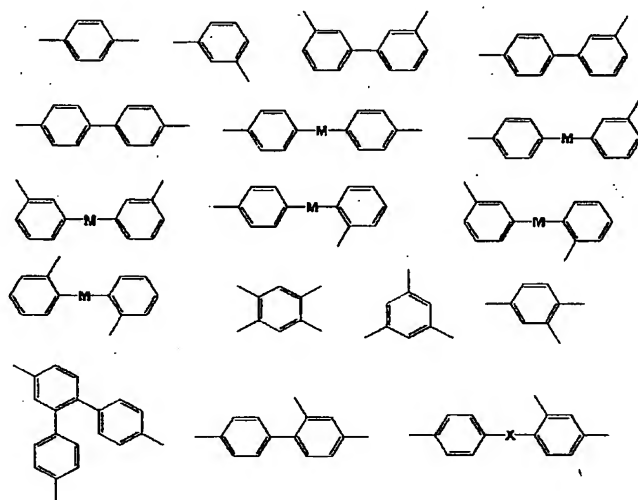
【0086】（一般式中、R24は2～v個の芳香族基を示し、R25は2～w個の芳香族基を示し、R23は炭素数1～3のアルキル基を示し、うは0～5の整数を示し、vおよびwはそれぞれ独立に2～6の整数である。）

【0087】上記一般式（23）において、R23は炭素数1～3のアルキル基であり、メチル基、エチル基、*

* n-プロピル基、i-プロピル基を挙げることができる。また、一般式（23）におけるR24および一般式（24）におけるR25は、それぞれ2～v個および2～w個の芳香族基であり、例えば、以下の一般式（25）に示す基を挙げることができる。

【0088】一般式（25）

【化31】

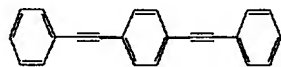


【0089】【上記一般式中、Mは-O-、-S-、-CH2-、-C(CH3)2-、フルオレニル基から選ばれる少なくとも1種の基を示す。】

かかる一般式（23）で表される化合物の具体例としては、例えば、以下の式（26）～（37）の化合物を挙げることができる。

【0090】式（26）

【化32】



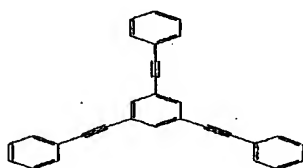
式（27）

【化33】



式（28）

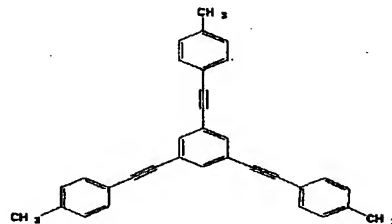
【化34】



一般式（29）

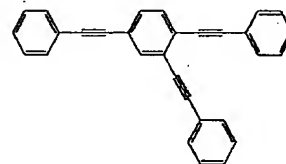
【化35】

30



式（30）

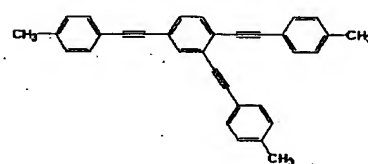
【化36】



40

式（31）

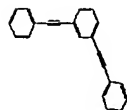
【化37】



式（32）

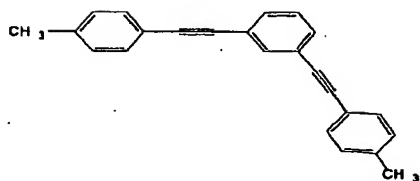
50 【化38】

37



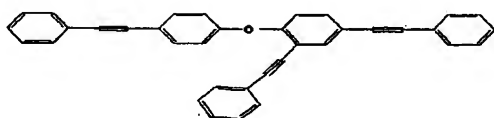
式(33)

【化39】



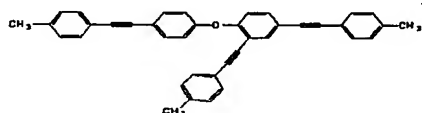
式(36)

【化42】



式(37)

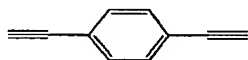
【化43】



【0091】また、上記一般式(24)で表される化合物 30
物の具体例としては、例えば、以下式(38)～(4
3)の化合物を挙げることができる。

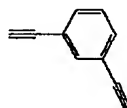
【0092】式(38)

【化44】



式(39)

【化45】

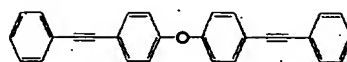


式(40)

【化46】

*式(34)

【化40】

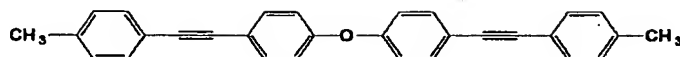


式(35)

【化41】

10

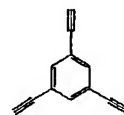
*



20

式(41)

【化47】



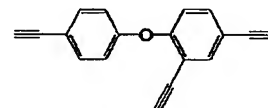
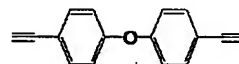
式(42)

【化48】



式(43)

【化49】



40 【0093】重合性の三重結合を含有する化合物として
は、そのほか、エチニルベンゼン、ビス(トリメチルシリ
ルエチニル)ベンゼン、トリス(トリメチルシリルエチ
ニル)ベンゼン、トリス(トリメチルシリルエチニ
ル)ベンゼン、ビス(トリメチルシリルエチニルフェニ
ル)エーテル、トリメチルシリルエチニルベンゼンなど
を挙げることができる。これらの重合性の三重結合を
含有する化合物は、1種または2種以上を同時に使用して
も良い。

【0094】このようにして得られる本発明の組成物の
50 全固形分濃度は、好ましくは、2～30重量%であり、

使用目的に応じて適宜調整される。組成物の全固形分濃度が2〜30重量%であると、塗膜の膜厚が適当な範囲となり、保存安定性もより優れるものである。なお、この全固形分濃度の調整は、必要であれば、濃縮および上記(B)有機溶剤による希釈によって行われる。本発明の組成物を、シリコンウエハ、SiO₂ウエハ、SiNウエハなどの基材に塗布する際には、スピンコート、浸漬法、ロールコート法、スプレー法などの塗装手段が用いられる。

【0095】この際の膜厚は、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さ0.05〜2.5μm程度、2回塗りでは厚さ0.1〜5.0μm程度の塗膜を形成することができる。その後、常温で乾燥するか、あるいは80〜600℃程度の温度で、通常、5〜240分程度加熱して乾燥することにより、ガラス質または巨大高分子の絶縁膜を形成することができる。この際の加熱方法としては、ホットプレート、オーブン、ファーンズなどを使用することが出来、加熱雰囲気としては、大気下、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、真空中、酸素濃度をコントロールした減圧下などで行うことができる。また、電子線や紫外線を照射することによっても塗膜を形成させることができる。また、上記塗膜の硬化速度を制御するため、必要に応じて、段階的に加熱したり、窒素、空気、酸素、減圧などの雰囲気を選択することができる。さらに、本発明のシリカ系膜の比誘電率は、通常、2.5〜1.2、好ましくは2.5〜1.8である。

【0096】このようにして得られる層間絶縁膜は、2.5以下の比誘電率を示し、かつ塗膜弾性率、低吸湿性及び耐クラック性に優れることから、LSI、システムLSI、DRAM、SDRAM、RDRAM、D-RDRAMなどの半導体素子用層間絶縁膜やエッチングストッパー膜、半導体素子の表面コート膜などの保護膜、多層レジストを用いた半導体作製工程の中間層、多層配線基板の層間絶縁膜、液晶表示素子用の保護膜や絶縁膜、エレクトロルミネッセンス表示素子用の保護膜や絶縁膜などの用途に有用である。。

【0097】

【実施例】以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例および比較例中の部および%は、特記しない限り、それぞれ重量部および重量%であることを示している。また、実施例中における膜形成用組成物の評価は、次のようにして測定したものである。

【0098】重量平均分子量(Mw)

下記条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)法により測定した。

試料：テトラヒドロフランを溶媒として使用し、試料1gを、100ccのテトラヒドロフランに溶解して調製した。

標準ポリスチレン：米国プレッシャーケミカル社製の標

準ポリスチレンを使用した。

装置：米国ウオーターズ社製の高温高速ゲル浸透クロマトグラム(モデル150-C ALC/GPC)

カラム：昭和電工(株)製のSHODEX A-80M(長さ50cm)

測定温度：40℃

流速：1cc/分

【0099】塗膜の比誘電率

8インチシリコンウエハ上に、スピンコート法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で80℃で2分間、窒素雰囲気200℃で2分間基板を乾燥し、さらに400℃の窒素雰囲気のホットプレートで35分間基板を焼成した。得られた基板に蒸着法によりアルミニウム電極パターンを形成させ比誘電率測定用サンプルを作成した。該サンプルを周波数100kHzの周波数で、横河・ヒューレットパッカード(株)製、HP16451B電極およびHP4284AプレジジョンLCRメータを用いてCV法により当該塗膜の比誘電率を測定した。

【0100】塗膜の弾性率

8インチシリコンウエハ上に、スピンコート法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で80℃で2分間、窒素雰囲気200℃で2分間基板を乾燥し、さらに400℃の窒素雰囲気のホットプレートで35分間基板を焼成した。得られた塗膜の弾性率は、ナノインデターXP(ナノインスツルメント社製)を用いて、連続剛性測定法により測定した。

【0101】塗膜の吸湿率

8インチシリコンウエハ上に、スピンコート法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で80℃で2分間、窒素雰囲気200℃で2分間基板を乾燥し、さらに400℃の窒素雰囲気のホットプレートで35分間基板を焼成した。この基板を温度23℃、湿度45%のクリーンルームの1ヶ月保存し、保存前後の塗膜形成基板を電子科学(株)製昇温打つりガス分析装置EMD-WA1000Sを用いて450℃まで加熱し脱離した水分量を測定し、下記基準で評価した。

○；(保存後の脱離水分量)／(保存前の脱離水分量) ≤ 1.5

×；(保存後の脱離水分量)／(保存前の脱離水分量) > 1.5

【0102】塗膜のクラック耐性

8インチシリコンウエハ上に、スピンコート法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で80℃で2分間、窒素雰囲気200℃で2分間基板を乾燥し、さらに400℃の窒素雰囲気のホットプレートで35分間基板を焼成した。この際焼成後の塗膜の膜厚は5μmに調整した。この塗膜にナイフで傷を付け、60℃のイオン交換水に48時間浸漬した後、傷表面を顕微鏡で観察し、以下の基準で評価した。

；傷からのクラックの伝播が認められない。

×：傷からのクラックの伝播が認められる。

【0103】合成例1

三つ口フラスコに、ヨウ化ナトリウム7.5g、無水塩化ニッケル1.3g、トリフェニルホスフィン15.7g、酢酸により活性化させた亜鉛粉末19.6g、および9,9-ビス(メチルスルフォニロキシ)フルオレン16.7gを加え、24時間、真空下で乾燥したのち、三つ口フラスコ内をアルゴンガスで充填した。次いで、乾燥N,N-ジメチルアセトアミド50ml、乾燥テトラヒドロフラン50ml、および2,4-ジクロロトルエン10.8gを添加し、70℃アルゴン気流下で攪拌したところ、反応液が褐色となった。そのまま、70℃で20時間反応させたのち、反応液を36%塩酸400mlおよびメタノール1,600ml混合液中に注ぎ、沈殿物を回収した。得られた沈殿物を、クロロホルム中に加えて懸濁させ、2規定塩酸水溶液で抽出を行ったのち、クロロホルム層をメタノールに注ぎ、沈殿物を回収、乾燥したところ、重量平均分子量10,300の白色粉末状の重合体①を得た。

【0104】合成例2

窒素導入管、ディーンスターク、冷却管を取り付けた1Lの三口フラスコに、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン26.48g、9,9-ビス(4-ヒドロ-3-メチルキシフェニル)フルオレン28.35g、無水炭酸カリウム45.60g、ジメチルアセトアミド500ml、トルエン150mlをくわえ、窒素雰囲気下140℃で3時間加熱を行った。塩形成時に生成する水および過剰のトルエンを除去した後、反応溶液を室温まで冷却した。その後この反応液に4,4'-ジフルオロベンゾフェノン32.73gを添加し、165℃で10時間反応させた。冷却後、反応液を10%HCl含有メタノール5Lに投じ再沈殿を行った。この沈殿物を濾過、イオン交換水で十分に洗浄した後、真空オーブンにて予備乾燥した。テトラヒドロフランにこの沈殿物を再溶解させ、不溶部を除去した後、メタノールに再沈殿させた。この再沈殿操作をもう一度繰り返すことによりポリマーを精製し、乾燥は真空オーブン中80℃で12時間行った。重量平均分子量150,000の白色粉末状の重合体②を得た。

【0105】合成例3

温度計、アルゴンガス導入管、攪拌装置を備えた1000ml三口フラスコにテトラヒドロフラン120ml、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム3.46g、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム

2.1g、ヨウ化銅1.44g)、ピペリジン20ml、4,4'-ビス(2-ヨードフェノキシ)ベンゾフェノン185.72gを加えた。次に、4,4'-ジエチニルジフェニルエーテル65.48gを加え25℃で20時間反応させた。この反応液を酢酸5リットルで再沈殿を2回繰り返した後、シクロヘキサノンに溶かし超純水で2回洗浄し、メタノール5リットルで再沈殿し、沈殿物を濾過、乾燥して重量平均分子量35,000の重合体③を得た。

【0106】比較合成例1

石英製セパラブルフラスコ中で、メチルトリメトキシシラン77.04gとテトラメトキシシラン24.05gとテトラキス(アセチルアセトナート)チタン0.48gを、プロピレングリコールモノプロピルエーテル290gに溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を60℃に安定させた。次に、イオン交換水84gを1時間かけて溶液に添加した。その後、60℃で2時間反応させたのち、アセチルアセトン25gを添加し、さらに30分間反応させ、反応液を室温まで冷却した。50℃で反応液からメタノールと水を含む溶液を149gエバポレーションで除去し、反応液①を得た。このようにして得られた加水分解縮合物(加水分解物およびその縮合物もしくはいずれか一方)の重量平均分子量は、8,900であった。

【0107】実施例1

合成例1で得られた重合体①2gとフラーレンC600.2gとシクロヘキサノン18gをホモジナイザーを用いて十分攪拌した。この溶液を0.2μm孔径のテフロン(登録商標)製フィルターでろ過を行い本発明の膜形成用組成物を得た。得られた組成物をスピコート法でシリコンウエハ上に塗布した。塗膜の比誘電率は2.43であり、塗膜の弾性率は6.4GPaと機械的強度に優れていた。また、塗膜をクリーンルームに1ヶ月放置した前後での脱離した水分量は1.15と低吸水性を示した。また、温水浸漬後もクラックの伝播は認められなかった。

【0108】実施例2～8

実施例1において、重合体①、フラーレンC60、シクロヘキサノンの代わりに表1に示す反応液を使用した以外は実施例1と同様に評価を行った。評価結果を表1に併せて示す。

【0109】

【表1】

実施例	(A) 成分	(B) 成分	(C) 成分	塗膜比誘電率	塗膜弾性率 (GPa)	塗膜吸湿率	塗膜クラック耐性
1	重合体① 2g	シクロヘキサノン 18g	フラーレン C60 0.2g	2.43	6.4	○	○
2	重合体① 2g	γ-ブチロラクトン 18g	フラーレン C70 0.1g	2.49	5.8	○	○
3	重合体② 2g	シクロヘキサノン 18g	多層カーボンナノチューブ μ-7* 0.4g	2.37	6.3	○	○
4	重合体② 2g	ジオレイン 18g	単層カーボンナノチューブ μ-7* 0.3g	2.40	5.7	○	○
5	重合体③ 2g	シクロヘキサノン 18g	多層カーボンナノチューブ μ-7* 0.2g	2.39	5.4	○	○
6	重合体③ 2g	シクロヘキサノン 18g	フラーレン C76 0.2g	2.40	5.5	○	○
7	重合体③ 2g	シクロヘキサノン 18g	フラーレン C76 0.2g	2.42	5.6	○	○
8	重合体③ 2g	シクロヘキサノン 18g	フラーレン C82 0.1g 単層カーボンナノチューブ μ-7* 0.1g	2.41	5.4	○	○

【0110】比較例1

合成例1で得られた重合体①2gとシクロヘキサノン18gのみを使用した以外は実施例1と同様にして塗膜の評価を行った。塗膜の比誘電率は2.88と2.5を越える比誘電率を示した。また、塗膜の弾性率も4.2と実施例に比べて劣る機械的強度を示した。

【0111】比較例2

比較合成例1で得られた反応液①にフラーレンC604gを添加したこと以外は実施例1と同様にして塗膜の評価を行った。塗膜の比誘電率は2.48と低い比誘電率を示し、塗膜の弾性率も6.2GPaと高い値であったが、塗膜をクリーンルームに1ヶ月放置した前後での*

*脱離した水分量は2.8と吸水性に劣るものであった。

また、塗膜を温水浸漬したところクラックの伝播が認められた。

【0112】

【発明の効果】本発明によれば、(A)芳香族ポリアリーレンおよび芳香族ポリアリーレンエーテルもしくはいずれか一方、(B)有機溶剤並びに(C)フラーレンおよびカーボンナノチューブもしくはいずれか一方を含有する含有することを特徴とする膜形成用組成物溶液を使用することで、2.5以下の比誘電率を示し、かつ塗膜弾性率、低吸湿性及び耐クラック性に優れる半導体用塗膜(層間絶縁膜用材料)を提供することが可能である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.7

H01L 21/312

識別記号

FI

H01L 21/312

テームド(参考)

A

(72)発明者 山田 欣司

東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエスアール株式会社内

Fターム(参考) 4F071 AA69 AA69X AB03 AC07
AC12 AE16 AE19 AE22 AF04
AF20 AF36 AF40 AH12 AH13
BA02 BB02 BC02
4J002 CE001 CH071 DA016 DA036
FD106 FD206 HA05 HA08
5F058 AA04 AB10 AF04 AH02